



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 49 431 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
H 01 M 8/10

⑳ Aktenzeichen: 199 49 431.2  
㉔ Anmeldetag: 13. 10. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 20. 4. 2000

DE 199 49 431 A 1

③① Unionspriorität:

10-292398 14. 10. 1998 JP  
11-257611 10. 09. 1999 JP

㉒ Anmelder:

Mitsubishi Materials Corp., Tokio/Tokyo, JP

㉓ Vertreter:

Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593  
Düsseldorf

㉗ Erfinder:

Hashimoto, Ikiko, Omiya, Saitama, JP; Komada,  
Norikazu, Omiya, Saitama, JP; Adachi, Kazunori,  
Omiya, Saitama, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Festoxidbrennstoffzelle mit einem Mischungsgradienten zwischen Elektrode und Elektrolyt

⑤7 Eine Festoxidbrennstoffzelle wird offenbart. Eine Elektrolytschicht aus einem Oxidionenleiter-Material, vorgegeben durch  $\text{La}_{1-a}\text{A}_a\text{Ga}_{1-(b+c)}\text{B}_b\text{Co}_c\text{O}_3$ , und eine Lufterlektroden-schicht aus einem Elektronenleiter-Material, vorgegeben durch  $\text{La}_{1-d}\text{A}_d\text{CoO}_3$ , sind beschichtet worden, vorzugsweise wurde zwischen beide eine Zwischenschicht aus einem gemischten Elektronen- und Ionenleiter-Material, vorgegeben durch  $\text{La}_{1-e}\text{A}_e\text{Ga}_{1-(f+g)}\text{B}_f\text{Co}_g\text{O}_3$ , eingelagert. Das Schichtengefüge wird gesintert, um die Schichten zusammenzufügen und anschließend einer Wärmebehandlung unterworfen, um die Diffusion der Elemente durch die Phasengrenzfläche zwischen den angrenzenden Schichten zu erreichen. Die Zusammensetzung in jeder der Phasengrenzflächen ändert sich infolgedessen kontinuierlich. Hier ist A mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sr und Ca; B ein Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mg, Al und In, und  $0,05 \leq a \leq 0,3$ ;  $0 \leq b$ ;  $0 \leq c \leq 0,15$ ;  $b + c \leq 0,3$ ;  $0 \leq d \leq 0,5$ ;  $0 \leq f \leq 0,15$ ;  $0,15 \leq g \leq 0,3$  und  $f + g \leq 0,3$ . Die Zelle ist infolgedessen frei von Rissen, Verformungen, Delaminierungen, einem Anstieg des Phasengrenzflächenwiderstandes unter thermischer Beanspruchung während des Sinterungsprozesses und im Betrieb. Ein Anstieg im Reaktionsbereich an der Luft-Elektrode führt zu einer verbesserten Zelleffektivität.

DE 199 49 431 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Festoxidbrennstoffzelle (SOFC, die auch Festoxidelektrolytzelle genannt wird). Im besonderen betrifft die vorliegende Erfindung die Lufterlektrode dieser Zelle und die periphere Struktur der Umgebung der Lufterlektrode und einem Verfahren zur Herstellung dieser Zelle.

Die Entwicklung von Festoxidbrennstoffzellen mit einer Schichtgefügestruktur hat bedeutsam die dritte Generation der Energieerzeugungsbrennstoffzellen vorangetrieben, in welchen die feste Elektrolytschicht eines Oxid-Ionen-Stromleitermaterials eingebettet ist zwischen der Lufterlektroden-schicht und einer Brennstoffelektroden-schicht.

In der Festoxidbrennstoffzelle wird die Lufterlektrode mit Sauerstoff (Luft) versorgt, und die Brennstoffelektrode wird mit einem Brenngas ( $H_2$ , CO, oder andere Gasen) versorgt. Die Lufterlektrode und Brennstoffelektrode sind porös, so daß das Gas die Phasengrenzfläche mit dem Festelektrolyten erreicht. Der die Lufterlektrode versorgende Sauerstoff wird nahe an der Phasengrenzfläche mit dem festen Elektrolyten durch die Poren an die Lufterlektrode herangebracht und erhält dort Elektronen von der Lufterlektrode und wird dann ionisiert zu Oxidionen ( $O^{2-}$ ). In soweit die Ionisationen von Sauerstoffmolekülen in Sauerstoffionen an der Sauerstoffelektrode erfährt wird, findet die Ionisation nur an einer Dreiphasen. Phasengrenzfläche von (1) einer Oxid-Ionen transferierenden Festelektrolytschicht, (2) Elektronen transferierenden Lufterlektrodenanteilen und (3) Luft für die zur Zufuhr von Sauerstoffmolekülen statt. Die Sauerstoffionen bewegen sich in der festen Elektrolytschicht auf die Brennstoffelektrode zu. Die Oxid-Ionen wandern durch die festen Elektrolyten in Richtung der Brennstoffelektrode. Die Oxid-Ionen, die sich nahe an der Phasengrenzfläche zu der Brennstoffelektrode befinden, reagieren mit dem Brenngas unter Ausbildung von Reaktionsprodukten (Wasser,  $CO_2$ , etc.) und der Entladung der Elektronen an der Brennstoffelektrode. Aus dem gleichen Grund finden die Elektrodenreaktionen an der Brennstoffelektrode an einer Dreiphasen Phasengrenzfläche statt, und zwar nur wo die Festelektrolytschicht, Brennstoffelektrodenanteilen und die gasförmige Phase des Brennstoffgases sich begegnen. Es wird als sinnvoll angesehen, die Dreiphasen Phasengrenzfläche zu vergrößern, um eine gleichmäßige Elektrodenreaktion zu ermöglichen. Wenn Wasserstoff als Brenngas verwendet wird, findet folgende Elektrodenreaktion statt:

Luft-Elektrode:  $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} \dots$

Die Brennstoffelektrode:  $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

Gesamtzelle:  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

(wenn CO verwendet wird, gilt  $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ ).

Soweit die Festelektrolytschicht sowohl als Transfermedium für die Oxid-Ionen wirkt, als auch eine Membran zur Verhinderung des direkten Kontaktes des Brenngases mit der Luft zur gleichen Zeit, ist es erforderlich, daß der Festelektrolyt einen kompakten Aufbau hat und nicht permeabel für den Durchgang von Gas ist.

Der Festelektrolyt muß aus Material hergestellt werden, das ein hohes spezifisches Ionen Leistungsvermögen besitzt, und chemisch stabil ist unter unterschiedlichen Bedingungen von einer oxidativen Umgebung an der Lufterlektrode bis zu einer reduktiven Umgebung an der Brennstoffelektrode, und unempfindlich für thermische Schocks. Ein Material, welches die Kriterien erfüllt, ist stabilisiertes Zirkonium

dem Yttrium zugefügt wurde (YSZ) und als typisches Festelektrolytmaterial verwendet wird. Stabilisiertes Zirkonium hat eine kristalline Struktur eines kubisch flächenzentrierten Gitters des Fluoridtyps. Die konventionellen Festoxidbrennstoffzellen arbeiten in der Nähe einer Temperatur von 1000 Grad, worin stabilisiertes Zirkonium, welches als Elektrolyt verwendet wird, ein hohes spezifisches Oxidionen Leistungsvermögen aufweist.

Die Lufterlektrode (z. B. eine Kathode) und die Brennstoffelektrode (z. B. eine Anode) müssen aus einem Material aufgebaut sein, das ein hohes spezifisches Elektronen Leistungsvermögen aufweist. Metalle sind nicht geeignet, da das Lufterlektrodenmaterial es erforderlich macht, daß es chemisch stabil bei hohen Temperaturen im oxidativen Bereich oder in der Nähe von 1000 Grad sein muß. Typischerweise werden für die Lufterlektroden Oxidmaterialien mit einem Perowskit-Typ verwendet die ein spezifisches Elektronen Leistungsvermögen aufweisen, z. B.  $LaMnO_3$  oder  $LaCoO_3$ , oder eine feste Lösung worin Teile des Lanthans ausgetauscht werden durch Strontium (Sr), Calcium (Ca) oder ähnliche. Obwohl  $LaCoO_3$  gegenüber dem  $LaMnO_3$  überlegen ist, sowohl in Form der beiden Polarisierungscharakteristika als auch in dem spezifischen Elektronen Leistungsvermögen wird  $LaMnO_3$  in dem größeren Maße verwendet, weil es ähnlich den stabilisierten Zirkonium bezüglich des thermischen Expansionskoeffizienten ist. Das Material der Brennstoffelektrode ist typischerweise ein Metall, wie z. B. Nickel (Ni) oder Kobalt (Co) oder ein Keramik-Teilgemisch wie z. B. Ni-YSZ oder Co-YSZ.

Die Festoxidbrennstoffzellen sind in zwei Formen erhältlich, nämlich als ein zylindrischer Typ, wie er in der Fig. 1a gezeigt wird oder als flacher Typ, wie er in den Fig. 1B (1) bis 1B (3) B.

Die zylindrische Einheitszelle, wie sie in der Fig. 1a gezeigt wird, wird hergestellt aus einem gleichmäßig und kompakt ummantelten von innen nach außen aufgebauten keramischer zylindrischen Körper aus einem Isoliermaterial 1, einer Lufterlektroden-schicht 2, einer Festelektrolytschicht 3 und einer Brennstoffelektroden-schicht 4. Eine leitfähige Ausgleichsleitung 5 dient als Terminal für die Lufterlektrode 2 und ist in Kontakt mit der Lufterlektrode 2 aber nicht in Kontakt mit der Brennstoffelektrode 4 und durchdringt die Elektrolytschicht 3. Jede Schicht kann in einem Flamm-spritzverfahren, einem elektrochemischen Abscheidungsverfahren, einem Schleudergußverfahren oder anderen Prozessen hergestellt werden.

Die einfachen ebenen Zellen wie sie in den Fig. 1B (1) bis 1B (3) gezeigt werden, enthalten eine Lufterlektroden-schicht 2 auf einer Seite der Festelektrolytschicht 3, und einer Brenngasschicht 4 auf der anderen Seite der Festelektrolytschicht 3. Die Einheitszelle wird beidseitig verbunden mit fein strukturierten Ausgleichsleitungen 5, wobei jede einem Gasdurchgangsweg ausweist. Die flache Einheitszelle wird wie folgt hergestellt: Eine Festelektrolytschicht wird hergestellt durch das Sintern einer ungesinterten Schicht, die durch ein Abstreifverfahren oder ein Extrusionsverfahren hergestellt worden ist, eine Aufschlammung eines Lufterlektrodenmaterials wird auf die eine Seite der Festelektrolytschicht aufgetragen, eine Aufschlammung einer Brennstoffelektroden-schicht wird auf die andere Seite der Festelektrolytschicht aufgebracht, und die beschichtete Festelektrolytschicht wird gesintert. Das Sinterungsverfahren kann sequentiell oder in einem Schritt erfolgen, in anderen Worten, nach der Auftragung der Aufschlammung auf jede Seite findet direkt ein Sinterungsarbeitsschritt statt oder das Sinterungsverfahren wird durchgeführt nach dem beide Seiten mit der jeweiligen Aufschlammung in Kontakt gebracht worden sind. Alternativ können die ungesinterten Flächen

der Elektrolytschicht und der Elektroden-schichten hergestellt und beschichtet werden und werden daran anschließend einem einzigen Sinterungsverfahren unterworfen. Solche Naßverfahren sind weniger kostenintensiv. In der gleichen Weise kann wie bei den zylindrischen Typen das Flamm-spritzverfahren oder das elektrochemische Ablagerungsverfahren verwendet werden.

In der Festoxidbrennstoffzelle wie vorbeschrieben ist die Elektrolytschicht unterschiedlich zu der Elektroden-schicht bezüglich der Elemente und der Kristallstruktur. Die Verteilung von einem Element ist diskontinuierlich, mit anderen Worten ein schrittweiser Wechsel in der Phasengrenzfläche zwischen der Elektroden-schicht und der Elektrolytschicht. Bezüglich der Unterschiede in den thermischen Expansionskoeffizienten zwischen den Materialien sind die Einheitszellen entweder Verformungen, Rissen oder Delaminationen bei thermische Belastungen während des Herstellungsverfahrens, z. B. beim Sinterungsprozess oder während des Arbeitsvorganges in der Brennstoffzelle unterworfen. Die Elemente wandern zwischen den Materialien oder reagieren während des Sinterungsverfahrens oder während des Arbeitsvorganges wodurch Verbindungen mit einem hohen Widerstand in der Phasengrenze entstehen und der Phasengrenzflächenwiderstand erhöht wird und die Bindungen in der Phasengrenze abgebaut werden.

Um dieses Problem zu lösen wird die Lufolektrode herkömmlicherweise durch das Mischen eines Perowskit-Typ Oxids, als ein Lufolektrodenmaterial mit einem Elektrolytmaterial YSZ hergestellt (siehe japanische ungeprüfte Patentanmeldung 4-101 359 und ungeprüfte japanische Patentanmeldung 5-151 981). Diese Zusammenstellung mildert den scharfen Wechsel der thermischen Expansionskoeffizienten in der Nähe der Phasengrenzfläche zwischen der Elektrolytschicht und der Lufolektroden-schicht und fördert eine verbesserte Bindung. Für die Brennstoffelektrode wird aus dem gleichen Grund der keramische Werkstoff von einem Metall und einem Elektrolyt wie z. B. Ni-YSZ verwendet.

Wie in der ungeprüften japanischen Patentanmeldung Nr. 5-151 981 offenbart, koexistiert ein Perowskit-Typ Oxid mit einem YSZ in der Lufolektrode, die eine Mischung aus einem Perowskit-Typ Oxid und YSZ darstellt, und die Dreiphasen Phasengrenzfläche, die die Sauerstoffmoleküle zur Ionisation benötigen, vergrößert. Mit anderen Worten, YSZ, das in der Lufolektrode mit eingemischt wurde, arbeitet als Aggregat um die Dreiphasen Phasengrenzfläche zu vergrößern. In diesem Sinne ist das Mischen des Elektrolytmaterials in die Lufolektrode sehr effektiv. Jedoch ist die Phasengrenzfläche zwischen der Elektrolytschicht und der Lufolektroden-schicht noch diskontinuierlich bezüglich der Zusammensetzung und des Aufbaus, und die Änderungsgeschwindigkeit im thermischen Expansionskoeffizienten und der Zusammensetzung sind nur geringfügig reduziert. Diese Anordnung erfüllt oder löst nicht das oben genannte Problem, und die Effektivität dieser Anordnung ist ebenfalls nicht ausreichend.

Unterschiedliche Techniken sind vorgestellt worden um einen Unterschied im thermischen Expansionskoeffizienten oder der Zusammensetzung zwischen der Festelektrolytschicht und der Elektroden-schicht (z. B. einer Lufolektroden-schicht) zu reduzieren. Z. B. wird in der ungeprüften japanischen Patentanmeldung Nr. 7-296 838 eine Schicht offenbart die zwischen der Festelektrolytschicht und der Elektroden-schicht eingelagert wird und einen intermediären thermischen Expansionskoeffizienten zwischen den beiden Schichten aufweist. In der ungeprüften japanischen Patentanmeldung Nr. 4-298 0075 ist eine Schicht offenbart die aufgebaut ist aus gemischten Materialien von zwei Schich-

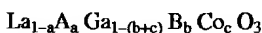
ten. Die ungeprüfte japanische Publikation Nr. 278 663 und die ungeprüfte japanische Publikation Nr. 266 000 offenbaren eine Schicht mit einem Mischungsgradienten in der eine Zusammensetzung mit einer kontinuierlichen Veränderung zwischen den Schichten dargestellt wird. Die ungeprüfte japanische Patentpublikation Nr. S-29 004 schlägt eine feste Lösung aus Mn oder Co in einem YSZ Elektrolyten vor, worin ein Teil mit der Lufolektrode aus einem Perowskit-Typ Oxid aufgebaut ist, indem Mn oder Co enthalten sind. In all diesen Veröffentlichungen wird YSZ; als Elektrolytmaterial verwendet.

Jede der Veröffentlichungen hat begrenzte Vorteile. Dort sind immer noch wesentliche Unterschiede in der Kristallstruktur und der Zusammensetzung zwischen dem Fluorid Typ YSZ, der als Elektrolytmaterial verwendet, und dem Perowskit-Typ Oxid, welches als Lufolektrodenmaterial dient. Aus diesem Grund wird, falls eine Zwischenschicht oder eine gemischte Schicht zwischen den beiden Schichten eingelagert wird, eine Mischungsdiskontinuität durch das schrittweise Ändern in der Zusammensetzung verursacht, welche dabei zur Reduzierung der Effektivität dieser Techniken und unwesentliche Verbesserungen hervorruft. Der Mischungsgradient der Schicht kann nicht vollständig den Aufbau der Mischungsdiskontinuität kontrollieren. Jede der obengenannten Veröffentlichungen verwendet das Flamm-spritzverfahren, unter Bereitstellung von zwei Arten von Pulvern, einem für eine Elektrolytschicht und einer weiteren für die Lufolektroden-schicht, in der Weise, daß das Verhältnis der Mischung graduell geändert wird, um einen Mischungsgradienten zu bilden. Wenn man es aus dem Maßstab der Gitterordnung betrachtet, sind die beiden Sorten von Teilchen mit ihren unterschiedlichen Zusammensetzungen und unterschiedlichen Kristallstrukturen nur gemischt. Die Steuerung der Zusammensetzung ist schwierig und die Produkte sind dem Problem der Realibilität unterworfen.

Dementsprechend ist es ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Festoxidbrennstoffzelle bereitzustellen, insbesondere die Elektrodenstruktur der Lufolektrode, welche im wesentlichen die vorstehend genannten Probleme beseitigt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es, ein Herstellungsverfahren für die Erzeugung der Festoxidbrennstoffzelle bereitzustellen. Speziell wird das oben genannte Problem im wesentlichen gelöst durch die Verwendung eines Elektrolytmaterials und eines Lufolektrodenmaterials, die eine identische Kristallstruktur und ähnliche Zusammensetzung haben, unter Sicherstellung einer kontinuierlichen Mischungsänderung in der Phasengrenzfläche zwischen den beiden Materialien, und durch Anordnen einer intermediären Zusammensetzung der beiden Materialien als Leitmischung.

YSZ ist das einzige erhältliche Arbeitsmaterial gewesen, daß herkömmlicherweise als Elektrolytmaterial für die Festoxidbrennstoffzellen verwendet wurde. Alle Elektrolytmaterialien sind nur basierend auf dem YSZ entwickelt worden.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung fanden ausgehend von Perowskit-Typ Materialien, ein Material, das ein hohes spezifisches Oxidionen Leistungsvermögen aufwies, das höher als die des YSZ war. Das Material ist Lanthangallatoxid, das durch die folgende Formel zum Ausdruck gebracht wird.



(A ist mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sr (Strontium) und Ca (Calcium), B ist mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mg (Magnesium), Al (Aluminium) und In (Indium) wo-

rin  $0,05 \leq a \leq 0,3$ ;  $0 \leq b \leq 0,3$ ;  $0 \leq c \leq 0,15$  und  $b+c \leq 0,3$  ist).

Dieses Material zeigt allgemein bei jeder Temperatur ein höheres elektrisches Leistungsvermögen als das von YSZ, und die Ionentransportzahl (Bruchteil der gesamten elektrischen Leitung durch die Ionen Leitung) variiert um den Wert c. Wenn der Wert c gleich oder kleiner als 0,15 ist, arbeitet das Material zufriedenstellend als Oxidionenleiter, und hat eine Ionentransportzahl im Bereich von 0,7 bis 1,0. Die Verwendung von Lanthangallatoxidmaterial als Elektrolyt erlaubt es, Festoxidbrennstoffzellen herzustellen, die in einem weiten Temperaturbereich von einer hohen Temperatur von 1000°C, in dem YSZ handhabbar ist, bis zu niedrigen Temperaturen von 600°C zu verwenden, wie YSZ.

Hat das Lanthangallatoxidmaterial einen größeren Wert c als 0,15 so hat es eine Perowskit-Typ Kristallstruktur und hat eine hohes spezifisches elektrisches Leistungsvermögen. Aber die Ionentransportzahl wird niedriger und liegt im Bereich von 0,1 bis 0,7. Das Lanthangallatoxidmaterial wird infolgedessen ein gemischter Elektronen- und Ionenleiter, in welchem das spezifische Ionen Leistungsvermögen durch die Oxidionen im wesentlichen das spezifische Elektronen Leistungsvermögen ausgleicht. Der gemischte Elektronen und Ionen Leiter ist geeignet, wie bereits bei den Lufterlektroden-Aggregaten diskutiert, zwischen der Elektrolytschicht und der Lufterlektrodenanteilen eingelagert zu werden. Die Gründe hierfür folgen.

In der konventionellen Struktur, ist die Elektrolytschicht eines Oxidionenleiters in Kontakt mit einer Lufterlektroden-schicht eines Elektronenleiters, und die Ionisation des Sauerstoffs in die Oxidionen erfolgt ausschließlich in der Dreiphasen Phasengrenzfläche zwischen Elektrolytschicht, Lufterlektrode und Luft. Die Dreiphasen Phasengrenzfläche ist ein eindimensionaler Bereich auf dem sich auf einer Kreislinie die Berührungszonen von Elektrolytschicht und Lufterlektroden-schicht wie in Fig. 2A gezeigt, befinden. Wenn in dem so beschriebenen kleinen Bereich, in dem der Sauerstoff ionisiert wird, die Polarisation der Lufterlektrode steigt, führt dies zum Abfallen der Arbeitsleistung der Brennstoffzelle.

Infolgedessen benötigt die Elektrolytschicht den Kontakt mit Luft, da eine vollständige Bedeckung der Elektrolytschicht mit der Lufterlektrode nicht erlaubt ist, und die Menge von anhaftendem Lufterlektrodenmaterial begrenzt ist.

Wenn ein Aggregat eines gemischten Elektronen und Ionenleiters eingelagert wird zwischen der Lufterlektrode und dem Elektrolyten, zeigt es zwei Charakteristika die des spezifischen Oxidionen Leistungsvermögens, das erforderlich ist um Sauerstoff zu ionisieren, und das spezifische Elektronen Leistungsvermögen. Nur mit diesen Aggregaten können die Sauerstoffmoleküle in der Luft in die Oxidionen ionisiert werden. Im Fall, daß die Ionisation des Sauerstoffs an einer Zweiphasen Phasengrenzfläche des Aggregates und der Luft statt findet, handelt es sich um den zweidimensionalen Bereich auf der äußeren Oberfläche der Aggregate, wie in der Fig. 2B gezeigt. Mit anderen Worten, diese Anordnung vergrößert dramatisch das (Reaktions-)Areal in dem der Sauerstoff ionisiert wird, wodurch eine geringere Polarisation auftritt und eine Erhöhung der Zelleffektivität gegeben ist. Jedoch ist mit den Aggregaten allein die Leitung der Elektronen zu einem äußeren Anschluß unzureichend. Ein Lufterlektrodenmaterial eines Elektronenleiters wird vom Standpunkt der katalytischen Aktivität für die Elektrodenreaktion benötigt.

Die Erfinder haben festgestellt, daß die gleiche Perowskit-Typ-Kristallstruktur in den gewöhnlichen Festelektrolytmaterialien der oben genannten Lanthangallate (z. B. ein Oxidionenleiter), dem Material für Lufterlektrodenaggre-

gate (z. B. gemischte Elektronen- und Ionen Leiter), und konventionellen Elektrodenmaterial (z. B. ein Elektronen-leiter) vorhanden sind und ausgedrückt werden kann durch die chemische Formel  $\text{La}_{1-d}\text{Sr}_d\text{CoO}_3$ , ( $0 \leq d \leq 0,5$ ), und das es hier Ähnlichkeiten in diesen Materialien gibt, die für die Verwendung in Festoxidbrennstoffzellen genutzt werden können.

Die Untersuchungen haben gezeigt, wenn drei Schichten eines festen Elektrolytmaterials, eines Aggregatmaterials, und eines Lufterlektrodenmaterials beschichtet und gesintert werden und daran anschließend einer Hochtemperaturbehandlung unterworfen werden, entwickelt sich eine gleichmäßige Diffusion der Elemente zwischen den Schichten ergibt und weil die Kristallstruktur für alle die des Perowskit-Typs ist. Die Erfinder haben festgestellt, daß sich ein Konzentrationsgefälle gebildet hat, bei dem sich die Zusammensetzung von einem Element kontinuierlich zwischen den Schichten ändert. Wenn ein gesintert Körper der aus zwei Schichten, bestehend aus einer Schicht eines Elektrolyten und einer Schicht für eine Lufterlektrode, ohne Verwendung einer Aggregatschicht, Wärme behandelt wird, findet auch ein Konzentrationsgefälle resultierend aus der Diffusion des Elementes zwischen den Schichten statt und es entsteht ein Bereich einer Zusammensetzung, der gemäß dem Aggregat der chemischen Formel wie in Formel (3) gezeigt, entspricht.

Wenn das Konzentrationsgefälle bei dem sich die Zusammensetzung graduell ändert zwischen den zwei Schichten durch Wärmebehandlung der Elektrolytschicht und der Lufterlektroden-schicht hergestellt wird, haben sie eine identische Kristallstruktur und es treten keine Diskontinuitäten bei der schrittweisen Änderung zwischen den Schichten auf. Die Diffusion des Elementes erhöht die Adhäsion und Bindungsstärke zwischen den zwei Schichten. Sogar wenn die Brennstoffzelle thermischen Schocks unterworfen wird, wie bei Temperaturzyklen von hohen Temperaturen und niedrigen Temperaturen unter Arbeitsbedingungen, ist die Brennstoffzelle weniger empfindlicher gegenüber Rissen, Deformationen und Delamination und ermöglicht einen höheren Gesamtumsatz. Soweit die Kristallstrukturen der Materialien identisch sind und die Metalle gewöhnlich zwischen dem zwei Schichten aufgeteilt sind, ist ein Unterschied im thermischen Expansionskoeffizienten unwesentlich, und das Auftreten von Rissen und Deformationen während des Sinterungsprozesses reduziert wird. Des weiteren besteht die geringe Möglichkeit, daß eine Substanz eine Erhöhung des Phasengrenzflächenwiderstandes in der Phasengrenzfläche entwickelt.

Ein weiterer Aspekt gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine Festoxidbrennstoffzelle mit einer Schichtgefügestruktur die eine Lufterlektroden-schicht, eine Brennstoffelektroden-schicht und eine Festelektrolytschicht enthält, die eingelagert ist zwischen der Lufterlektroden-schicht und der Brennstoffelektroden-schicht, worin sowohl die Lufterlektroden-schicht als auch die Elektrolytschicht aus einem Perowskit-Typ Material hergestellt wird und einer Zusammensetzung die sich kontinuierlich ändert zwischen der Elektrolytschicht und der Lufterlektroden-schicht.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Festoxidbrennstoffzelle mit einer Schichtgefügestruktur, die eine Lufterlektroden-schicht, eine Brennstoffelektroden-schicht und eine Festelektrolytschicht enthält, die eingelagert ist zwischen der Lufterlektroden-schicht und der Brennstoffelektroden-schicht und eine Zwischenschicht hat, die eingelagert ist zwischen der Elektrolytschicht und der Lufterlektroden-schicht, wobei die Elektrolytschicht aus einem Perowskit-Typ Oxidionenleitersmaterial hergestellt wird, die Lufterlektroden-schicht wird aus einem Perowskit-Typ

Elektronenleitermaterial herstellt, die Zwischenschicht enthält ein Perowskit-Typ Material eines gemischten Elektronen- und Ionenleiters und eine Zusammensetzung die sich kontinuierlich ändert in jeder Phasengrenzfläche zwischen der Zwischenschicht und der Elektrolytschicht und der Phasengrenzfläche zwischen der Zwischenschicht und der Lufterlektrodenschicht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Festoxidbrennstoffzellen, das die Schritte der Schichtengefügeherstellung einer Lufterlektrodenschicht aus einem Perowskit-Typ Elektronenleitermaterial und einer Elektrolytschicht aus einem Perowskit-Typ Ionenleitermaterial, in einem geschichteten Werkstoff enthält, das Sintern des Schichtengefüges um die Lufterlektrodenschicht und die Elektrolytschicht zusammenzufügen, eine Wärmebehandlung des Schichtengefüges um das Diffundieren eines Elements der Lufterlektrodenschicht in die Elektrolytschicht zum Aufbau der Phasengrenzfläche zwischen der Lufterlektrodenschicht und der Elektrolytschicht oder für das Diffundieren eines Elements der Elektrolytschicht in die Lufterlektrodenschicht zum Aufbau in der Phasengrenzfläche zwischen beiden, oder für das Diffundieren des Elements von der Lufterlektrodenschicht in die Elektrolytschicht und Diffundieren des Elements von der Elektrolytschicht in die Lufterlektrodenschicht an die Phasengrenzfläche zwischen beiden.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Festoxidbrennstoffzelle, der die Schritte der Schichtengefügeherstellung einer Lufterlektrodenschicht aus einem Perowskit-Typ Elektronenleitermaterial, mindestens einer Zwischenschicht aus einem Perowskit-Typ eines gemischten Ionen und Elektronenleitermaterials und einer Elektrolytschicht aus einem Perowskit-Typ Ionenleitermaterial, mit einer eingelagerten Zwischenschicht zwischen der Lufterlektrodenschicht und der Elektrolytschicht in ein Schichtengefüge enthält, das Sintern des Schichtengefüges um die Lufterlektrodenschicht, die Zwischenschicht und die Elektrolytschicht zusammenzufügen, eine Wärmebehandlung des Schichtengefüges um das Diffundieren eines Elements der Lufterlektrodenschicht in der Zwischenschicht zum Aufbau der Phasengrenzfläche zwischen der Lufterlektrodenschicht und der Zwischenschicht oder für das Diffundieren eines Elements der Zwischenschicht in der Lufterlektrodenschicht zum Aufbau der Phasengrenzfläche zwischen beiden oder das Diffundieren des Elements von der Lufterlektrodenschicht in die Zwischenschicht und des Elements von der Zwischenschicht in die Lufterlektrodenschicht in die Phasengrenzfläche zwischen beiden, und das Diffundieren eines Elements der Zwischenschicht in der Elektrolytschicht, zum Aufbau in der Phasengrenzfläche zwischen der Zwischenschicht und der Elektrolytschicht oder für das Diffundieren eines Elements der Elektrolytschicht in die Zwischenschicht, zum Aufbau der Phasengrenzfläche zwischen beiden, oder für das Diffundieren des Elements von der Zwischenschicht in die Elektrolytschicht und des Elements von der Elektrolytschicht in die Zwischenschicht, zum Aufbau der Phasengrenzfläche zwischen beiden.

Fig. 1A zeigt eine perspektivische Ansicht eines zylindrischen Elementarzellentyps einer Festoxidbrennstoffzelle, und in Fig. 1B (1)-1B (3) sind die perspektivischen Ansichten einer flachen Einheitszelle einer Festoxidbrennstoffzelle gezeigt.

Fig. 2A zeigt eine erläuternde Ansicht der Ionisation von Sauerstoff in einer konventionellen Dreiphasen Phasengrenzfläche und Fig. 2B ist eine erläuternde Ansicht der Ionisation von Sauerstoff an einer Zweiphasen Phasengrenzfläche, wenn ein gemischter Elektronen- und Ionenleiter als

Luftaggregatmaterial verwendet wird.

Die Fig. 3A und 3B zeigen Phasengrenzflächen zwischen einer Elektrolytschicht und einer Lufterlektrodenschicht, vor der Diffusion und nach der Diffusion der Elemente.

Die Fig. 4A und 4B zeigen die Änderungen in der Verteilung der Elemente (Atomverhältnis) in der Phasengrenzfläche zwischen der Elektrolytschicht und der Lufterlektrodenschicht, vor der Diffusion und nach der Diffusion.

Die Fig. 5A und 5B zeigen die Phasengrenzflächen der Elektrolytschicht, der Zwischenschicht und der Lufterlektrodenschicht, vor der Diffusion und nach der Diffusion.

Die Fig. 6A und 6B zeigen die Änderungen in der Verteilung der Elemente (Atomverhältnis) in den Phasengrenzflächen in der Elektrolytschicht, der Zwischenschicht und der Lufterlektrodenschicht, vor der Diffusion und nach der Diffusion.

Fig. 7 zeigt ein Arrhenius Diagramm eines Perowskit Typ Oxidionenleiters, wie er in der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

Fig. 8 ist ein Graph der die Änderungen des spezifischen Leitungsvermögens und der Ionentransportzahl in Abhängigkeit zur Temperatur eines Perowskit-Typ Oxidionenleiter zeigt, wie er in der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

Fig. 9 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Leitungsvermögens vom Sauerstoffpartialdruck für einen gemischten Elektronen- und Oxidionenleiter des Perowskit-Typs, wie er in der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

Fig. 10 ist ein Graph der die Änderung des spezifischen Leitungsvermögens und der Ionentransportzahl in Abhängigkeit zur Temperatur für einen gemischten Elektronen- und Oxidionenleiter des Perowskit-Typs zeigt, wie er in der vorliegenden Erfindung verwendet wird und

Fig. 11 ist ein Graph der die Änderung des spezifischen Leitungsvermögens und der Ionentransportzahl in Abhängigkeit zur Temperatur für einen Elektronen-Leiter des Perowskit Typs zeigt, wie er in der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

Eine Festoxidbrennstoffzelle der vorliegenden Erfindung ist gekennzeichnet durch eine Luft-Elektrode aus einem Elektronenleiter, einem Festelektrolyten aus einem Oxidionenleiter und einer Zwischenstruktur zwischen diesen beiden Schichten. Insbesondere sind sowohl die Lufterlektrodenschicht als auch die Festelektrolytschicht aus Materialien aufgebaut, die eine Perowskit-Typ Kristallstruktur haben und deren Zusammensetzungen der Elemente sich zwischen den zwei Schichten kontinuierlich ändern.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Zwischenschicht eines gemischten Elektronen- und Ionenoxidleiters mit einer Perowskit-Typ Kristallstruktur, die eingelagert ist zwischen den beiden Perowskit-Typ-Materialien, und deren Zusammensetzungen sich kontinuierlich ändern in einer Phasengrenzfläche zwischen der Zwischenschicht und der Lufterlektrodenschicht und in einer Phasengrenzfläche zwischen der Zwischenschicht und der Elektrolytschicht.

Der Ausdruck "Die Zusammensetzungen ändern sich kontinuierlich" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß es keine schrittweise Diskontinuität in der Veränderung der Zusammensetzung gibt.

Der oben genannte Aufbau der vorliegenden Erfindung kann sowohl in einer zylindrischen Zelle als auch mit einer flachen Zelle ausgeführt werden. Die flache Zelle kann in Form eines Stapeltypus oder als einheitlich gesinterter Typ (Monolith Typus) vorhanden sein. So lange der vergleichende charakteristische Aufbau und Materialanforderungen erfüllt sind, stellt die vorliegende Erfindung keine weiteren Anforderungen an Aufbau und Material.

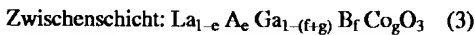
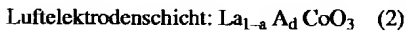
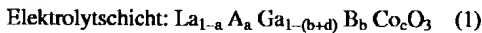
Die vorliegende Erfindung ist nicht auf besondere Mate-

rien begrenzt, so lange die Materialien für die Elektrolytschicht, die Lufilektroden-schicht und die Zwischenschicht eine identische Perowskit-Typ Kristallstruktur haben, mit einem Oxidionenleiter als Elektrolytschicht, einem Elektronenleiter als Lufilektroden-schicht und einem gemischten Elektronen- und Ionenleiter als Zwischenschicht.

Vorzugsweise werden Materialien verwendet, die stabil bei hohen Temperaturen sind, nämlich bei der Arbeitstemperatur der Zelle und bei den Arbeitsbedingungen (sowohl in einer reduktiven Umgebung als auch der oxidativen Umgebung in der Elektrolytschicht und einer oxidativen Umgebung in der Lufilektroden-schicht).

Als allgemeine Kriterien hat der Oxidionenleiter (Oxide) eine Ionen-transportzahl von 0,7 oder größer, der gemischte Elektronen- und Ionenleiter hat eine Ionen-transportzahl im Bereich von 0,1 bis 0,7 und der Elektronenleiter hat eine Ionen-transportzahl von 0,1 oder kleiner. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung teilen sich die Materialien der Elektrolytschicht und der Lufilektroden-schicht ein gemeinsames Metallelement, und die Materialien der Elektrolytschicht, der Zwischenschicht und der Lufilektroden-schicht teilen sich ein Element. Speziell wird mindestens ein Element gemeinsam verwendet. Vorzugsweise werden zwei Elemente gemeinsam verwendet, und besonders bevorzugt werden drei Elemente gemeinsam verwendet. Mit diesem Arrangement bildet die Wärmebehandlung einen Gradientenbereich in dem die Zusammensetzung jedes Elementes sich kontinuierlich ändert, und die Bildung einer Verbindung gefördert wird, die einen hohen Phasengrenzflächenwiderstand verhindert.

Die Materialien, die die oben genannten Anforderungen erfüllen werden durch die folgenden Formeln ausgedrückt:



Hier ist A ein Element oder zwei Elemente ausgewählt aus der Gruppe von Strontium (Sr) und Calcium (Ca), B ist ein Element oder zwei oder mehr Elemente ausgewählt aus der Gruppe von Magnesium (Mg), Aluminium (Al) und Indium (In),  $0,05 \leq a \leq 0,3$ ;  $0 \leq b$ ;  $e \leq 0,3$ ;  $0 \leq c \leq 0,15$ ,  $b+c \leq 0,3$ ,  $0 \leq d \leq 0,5$ ,  $0 \leq f \leq 0,15$ ,  $0,15 \leq g \leq 0,3$  und  $f+g \leq 0,3$ .

Die drei Materialien teilen sich gemeinsam die zwei Elemente Lanthan (La) und Cobalt (Co). Wenn A das gleiche Element in den oben genannten Formeln darstellt, ist es auch ein gemeinsames Element, so daß folglich die drei Elemente gemeinsam in den drei Schichten geteilt werden. In jeder der drei oben genannten Formeln (1) bis (3) ist Element A vorzugsweise Strontium (Sr), und Element B ist vorzugsweise Magnesium (Mg). Dann besteht keine Notwendigkeit Element A und Element B in alle Schichten in Einklang zu bringen. In jeder der obengenannten Formeln ist das Atomverhältnis des Sauerstoffs drei, aber es ist augenscheinlich für den Fachmann das Sauerstoff Fehlstellen vorhanden sind wenn er nicht Null ist und tatsächlich ist das Atomverhältnis von Sauerstoff oft kleiner als drei. Infolgedessen variiert die Zahl der Sauerstoff Fehlstellen in Abhängigkeit von der Art des zugesetzten Elementes A und B und den Herstellungsbedingungen, so daß das Atomverhältnis der Einfachheit halber mit drei angenommen wird.

Die Zusammensetzungen in der Elektrolytschicht gemäß der Formel (1) sind vorzugsweise  $0,1 \leq a \leq 0,25$ , bevorzugter  $0,17 \leq a \leq 0,22$ , bevorzugter  $0 \leq b \leq 0,17$ , bevorzugter  $0,09 \leq b \leq 0,13$ , bevorzugter  $0,02 \leq c \leq 0,15$ , be-

vorzugter  $0,02 \leq c \leq 0,10$  und bevorzugter  $0,1 \leq b+c \leq 0,25$ , bevorzugter  $0,15 \leq b+c \leq 0,22$ . Die bevorzugte Zusammensetzung in der Lufilektroden-schicht gemäß der Formel (2) ist  $0,1 \leq d \leq 0,4$ . Die bevorzugten Zusammensetzungen in der Zwischenschicht gemäß der Formel (3) sind  $0,1 \leq e \leq 0,3$ ,  $0 \leq f \leq 0,13$ , bevorzugter  $f = 0$  und  $0,17 \leq g \leq 0,3$ .

Jede der Materialien, welches durch die oben genannten allgemeinen Formeln (1) bis (3) ausgedrückt worden ist, ist ein elektrisch leitendes Material, welches eine Perowskit-Typ Kristallstruktur hat und ein höheres spezifisches Leitungsvermögen als das von YSZ aufweist. Diese Materialien unterscheiden sich voneinander in ihrer Ionen-transportzahl bei dem jeweiligen spezifischen Leitungsvermögen.

Das Material das durch die Formel (1) dargestellt wird, ist ein Oxidionenleiter mit einer charakteristischen hohen Ionen-transportzahl (mit anderen Worten überwiegt die Ionenleitung). Das Material ist chemisch stabil und die Variation im spezifischen Leitungsvermögen ist nicht so groß in der oxidativen Hochtemperatur-Umgebung bis zur reduktiven Umgebung. Dieses Material paßt als Elektrolytschicht in eine Festoxidbrennstoffzelle. Ist das spezifische Leitungsvermögen bei jeder Temperatur höher als das von YSZ, so zeigt dieses Material eine ausreichendes spezifisches Oxidionen Leitungsvermögen für die Elektrolytschicht einer Brennstoffzelle sogar bei relativ niedrigen Temperaturen im Bereich von  $600^\circ\text{C}$  bis  $800^\circ\text{C}$  in dem YSZ nicht arbeiten kann auf Grund seines niedrigen spezifischen Leitungsvermögens. Dieses Material bleibt stabil und verwendbar sogar bei hohen Temperaturen im Bereich von über  $1000^\circ\text{C}$ .

Fig. 7 zeigt ein Arrhenius Diagramm des Logarithmus ( $\log \sigma$ ) des spezifischen Leitungsvermögens  $\sigma$  eines gesinterten Materials mit Zusammensetzungen, für  $a = 0,2$ ;  $b = 0,115$  und  $c = 0,085$  in Formel (1) nämlich  $\text{La}_{0,8} \text{Sr}_{0,2} \text{Ga}_{0,8} \text{Mg}_{0,115} \text{Co}_{0,085} \text{O}_3$  (bezogen auf die Formel (a)), bei einem Sauerstoffpartialdruck  $P(\text{O}_2)$  von  $10^{-5}$  atm. Fig. 7 zeigt auch im Arrhenius Diagramm in Form einer durchgezogenen Linie als Referenz von YSZ. Es kann aus der Fig. 7 entnommen werden, daß das Perowskit Material ausgedrückt durch die Formel (a) über den gesamten Temperaturbereich ein im wesentlichen größeres spezifisches Leitungsvermögen (z. B. um eine Größeneinheit) als das YSZ aufweist. Die spezifischen Leitungsvermögen beider Materialien werden kleiner mit abnehmender Temperatur (mit  $1/T$  steigend auf der Abszisse). Zum Beispiel, zeigt YSZ das spezifische Leitungsvermögen bei einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  (bei 0,78 auf der Abszisse), daß mit dem Material einer Zusammensetzung das durch die Formel (a) ausgedrückt wird, bereits bei einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  erreicht wird (1,08 auf der Abszisse).

Fig. 8 zeigt das spezifische Leitungsvermögen ( $\log \sigma$ ) und die Ionen-transportzahl ( $t_i$ ) eines gesinterten Materials mit einer Zusammensetzung der Formel (a) in einem Temperaturbereich von  $650^\circ\text{C}$  bis  $950^\circ\text{C}$ . Der Sauerstoffpartialdruck ist unverändert zu dem oben diskutierten. Aus der Fig. 8 ist zu ersehen, daß das gesinterte Material mit einer Ionen-transportzahl von 0,8 oder größer bei  $650^\circ\text{C}$  ausgestattet ist, daß ein überwiegendes spezifisches Oxidionen Leitungsvermögen Angebot darstellt mit einem kleinen spezifischen Elektronen Leitungsvermögen, welches die Eigenschaften als Oxidionenleiter belegt.

Die Messungen des spezifischen Leitungsvermögens werden wie folgt durchgeführt. Ein Platindrath ist mit einem zu testenden Probestück eines gesinterten Materials unter Verwendung einer Platinpaste verbunden und das spezifische Leitungsvermögen des zu testenden Probestücks wird unter Verwendung eines vier-Punkt-Gleichspannungsverfahrens oder eines zwei-Punkt-Wechselspannungsverfahrens ge-

messen in einem Apparat, mit dem der Sauerstoffpartialdruck und die Temperatur eingestellt werden können. Um die Ionen transportzahl zu bestimmen wird eine Sauerstoff Konzentrationszelle hergestellt, das Probestück des gesinterten Materials verwendet und die Überspannung in der Zelle gemessen. Die Ionen transportzahl ist abgeleitet vom Verhältnis der gemessenen Überspannung zur theoretischen Überspannung die durch die Nernstsche Gleichung bestimmbar ist.

Infolgedessen ist das spezifische Leitungsvermögen der Probestücke um eine Maßeinheit größer bei gleicher Temperatur als die von YSZ. Das spezifische Oxidionen Leitungsvermögen des Materials ist im wesentlichen größer als das von YSZ, obwohl die Ionen transportzahl kaum kleiner ist. Wenn Festoxidbrennstoffzellen unter Verwendung von einem durch die Formel (a) vorgegebenem Material hergestellt werden ist es nicht erforderlich die Arbeitstemperatur auf 1000°C fest zusetzen wie bei den YSZ. So kann eine Brennstoffzelle beispielsweise bei einer Arbeitstemperatur in einem niedrigen Temperaturbereich von 650°C bis 700°C arbeiten. Bei solch niedrigen Temperaturen können als Baumaterialien Stahl oder Edelstahl Materialien verwendet und die Materialkosten erheblich gesenkt werden, verglichen mit Materialien wie Nickel-Chrom-Legierungen oder Keramik, die bei hohen Arbeitstemperaturen von um die 1000°C verwendet werden. Auch wenn man die Arbeitstemperatur erniedrigt wird die Zelleffektivität der Festoxidbrennstoffzelle nicht sehr verringert bei der Energieerzeugung durch die Verwendung von Dampf oder anderen Rauchgasen, oder Verwendung dieser für eine hohe Energieausnutzung.

Fig. 9 ist ein Graph der die Abhängigkeit des spezifischen Leitungsvermögens ( $\log \sigma$ ) des gesinterten Materials mit vorgegebener Zusammensetzung der Formel (a) vom Sauerstoffpartialdruck ( $P(O_2)$ ) zeigt. Zu ersehen ist, daß das gesinterte Material mit einem stabilen spezifischen Leitungsvermögen sowohl in einer oxidativen Umgebung als auch in einer reduktiven Umgebung nahezu konstant bleibt.

Das Material das durch die Formel (3) dargestellt wird, hat eine höhere Cobalt-Konzentration als das Material, welches durch die Formel (1) vorgegeben ist, und ist ein gemischter Elektronen- und Oxidionenleiter in dem die Ionenleitung im wesentlichen die Elektronenleitung ausgleicht. Dieses Material ist auch stabil in einer oxidativen Hochtemperatur-Umgebung bis zu einer reduktiven Umgebung und kann als Lufterlektroden Aggregatmaterial verwendet werden, welches einer oxidativen Umgebung ausgesetzt werden kann. Wenn das Lufterlektrodenaggregat aus einem gemischten Elektronen- und Oxidionenleiter aufgebaut wird, erfolgt die Ionisation des Sauerstoffs nicht nur an der Dreiphasen Phasengrenzfläche von Elektrolyt, gasförmiger Phase (Luft) und der Elektrode sondern auch an der Zweiphasen Phasengrenzfläche des Aggregatmaterials und der gasförmigen Phase. Der Bereich für die Ionisationsaktivität wächst wesentlich, womit eine verbesserte Zelleffektivität einhergeht.

Fig. 10 zeigt den Logarithmus ( $\log \sigma$ ) des spezifischen Leitungsvermögens  $\sigma$  und der Ionen transportzahl ( $t_i$ ) für ein Material der Formel (3) mit den Zusammensetzungen für  $e = 0,2$ ;  $f = 0$ ;  $g = 0,2$ , nämlich  $La_{0,8} Sr_{0,2} Ga_{0,8} Co_{0,2} O_3$  (bezogen auf die Formel (c)) innerhalb eines Temperaturbereichs T von 650°C bis 950°C. Der Sauerstoffpartialdruck bleibt unverändert wie bei dem vorhergehenden Material. Wie aus der Fig. 10 ersichtlich zeigt das Material ein höheres spezifisches Leitungsvermögen als das Material mit der vorgegebenen Zusammensetzung nach der Formel (a). Das bedeutet, daß die Abhängigkeit des spezifischen Leitungsvermögens von der Temperatur klein ist, und führt zu dem nicht erwarteten Ergebnis, daß sich das spezifische Leitungsvermögen in einem Temperaturbereich von 700°C bis 950°C im wesentlichen

nicht ändert. Die Ionen transportzahl fällt innerhalb eines Bereichs von 0,3 zu 0,6 über den gemessenen Temperaturbereich von 700°C bis 950°C. Dieses Material ist ein gemischter Elektronen- und Oxidionenleiter in dem die Elektronenleitung im wesentlichen die Ionenleitung ausgleicht, und als Aggregat Material geeignet ist für ein Lufterlektrodenmaterial.

Das Material das durch die Formel (2) dargestellt wird hat kein Gallium (Ga) und ist ein Elektronenleiter der nur ein spezifisches Elektronen Leitungsvermögen hat. Dieses Material wird herkömmlicherweise in der Lufterlektrode von Festoxidbrennstoffzellen verwendet, da seine Vorteile bekannt sind.

Fig. 11 zeigt das spezifische Leitungsvermögen  $\sigma$  und die Ionen transportzahl ( $\log t_i$ ) für ein Material der Formel (3) mit den Zusammensetzungen  $d = 0,2$ , nämlich  $La_{0,8} Sr_{0,2} CoO_3$  (bezogen auf die Formel (b)) in einem Temperaturbereich T von 650°C bis 950°C. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt 1 atm. Dieses Material zeigt ein ziemlich großes spezifisches Leitungsvermögen in oxidativer Umgebung. Die Ionen transportzahl dieses Materials ist 0,1 oder kleiner, so daß es ein Elektronenleiter ist mit im wesentlichen keinem spezifischem Ionen Leitungsvermögen.

$LaCoO_3$ -Materialien die durch die Formel (b) dargestellt wurden sind herkömmlicherweise dafür bekannt, daß sie ein höheres spezifisches Leitungsvermögen als  $LaMnO_3$  aufweisen. Insoweit haben  $LaMnO_3$  Materialien einen thermischen Expansionskoeffizienten nahe an dem von stabilisiertem Zirkonium, so daß die  $LaMnO_3$ -Materialien ohne Rücksicht auf ihre niedrigen spezifischen Leitungsvermögen als Lufterlektrodenmaterial eingesetzt werden können (mit hohen Ohmschen Wärmeverlust). In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung haben die  $LaCoO_3$ -Materialien einen niedrigen Ohmschen Wärmeverlust und werden als Lufterlektrodenmaterial ohne jegliche Probleme verwendet.

Die Materialien haben durch die Formeln (1) bis (3) vorgegebene Zusammensetzungen die hergestellt werden durch die Verwendung bekannter Verfahren aus dem Gebiet der Keramik. Besonders die Pulver von Oxiden der enthaltenen Metallelemente oder ihre Vorstufen (Materialien die sich unter thermischer Zersetzung in die Oxide umwandeln z. B. Carbonate oder Carboxylate) werden gemischt und entsprechend dem Atomverhältnis vorausberechnet, wenn erforderlich gepreßt und gesintert. Die Sinterungsbedingungen werden so festgelegt, daß ein gesintertes Material mit einer Perowskit-Typ Kristallstruktur erhalten wird. Das gesinterte Material wird pulverisiert um jede Schicht aufzubauen.

Das Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung zur Darstellung einer Lufterlektrode wird nun beschrieben. Die Produktion von Flachzellen soll hier vorgestellt werden. Ähnlich werden mit Modifikationen, die dem Fachmann geläufig sind, die zylindrischen Zellen hergestellt. Gemäß einem ersten Verfahren der vorliegenden Erfindung, wird eine Lufterlektroden schicht eines Perowskit-Typ Materials auf eine Elektrolytschicht eines Perowskit-Typ Materials aufgeschichtet um ein Schichtengefüge zu bilden, dann wird das Schichtengefüge gesintert um die Lufterlektroden schicht mit der Elektrolytschicht zusammenzufügen, daran anschließend wird das Schichtengefüge in Wärme behandelt, so daß die Elementdiffusion in der Phasengrenzfläche zwischen der Lufterlektroden schicht und der Elektrolytschicht stattfindet. Die Laminierungs- und Sinterungsverfahren sind unverändert zu konventionellen Verfahren. Charakteristischerweise werden die zwei Schichten in ihrer frischen Formfläche durch eine thermische Bindungskompression beschichtet und daran anschließend in einem Schritt gesintert. Alternativ kann die Lufterlektroden schicht auf eine gesinterte Elektrolytschicht mittels eines Aufschlamm beschichtungsver-



fahrens oder eines Siebdruckverfahrens beschichtet werden und anschließend einem Sinterungsprozeß unterworfen werden. Die Gesamtsinterung ist vorteilhafter vom Standpunkt der Anzahl der verwendeten Schritte.

Verfügbar wie das Formpreßverfahren zur Herstellung von Formpreßlingen ist auch das Abstreifverfahren, das Druckformpressverfahren, ein Flüssigkeitsdruck-Preßverfahren, oder ein Gießformverfahren. Zum Beispiel kann eine Schicht direkt auf die andere Schicht eines ungesinteren frischen Materials unter Verwendung des Aufschlammbeschichtungsverfahrens oder des Abstreifverfahrens aufgetragen werden. Alternativ kann eine Schicht direkt auf eine gesinterter Schicht unter Verwendung des Aufschlammbeschichtungsverfahrens, des Siebdruckverfahrens oder des Flammsspritzverfahrens aufgetragen werden. Nach dem Sintern ist die Dicke der Elektrolytschicht vorzugsweise in einem Bereich von 10 bis 200 µm, und die Dicke der Lufterlektrodenschicht ist vorzugsweise im Bereich von 20 bis 300 µm. Die Elektrolytschicht muß kompakt sein, während die Lufterlektrodenschicht porös sein muß. Die Porosität der jeweiligen Schicht wird durch die Pulverpartikelgröße und die Sinterungsbedingungen gesteuert. Die Regelung der Porosität sind dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt. Um eine Steigerung des Phasengrenzflächenwiderstandes zu vermeiden sind Elektrolytschicht und Lufterlektrodenschicht vorzugsweise aus Materialien aufgebaut, die identische Elemente gemeinsam haben. In diesem Zusammenhang ist die Elektrolytschicht bevorzugter aus einem Material aufgebaut das durch die Formel (1) vorgegeben ist, und die Lufterlektrodenschicht ist bevorzugter aus einem Material aufgebaut, das durch die Formel (2) vorgegeben ist.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die gesinteren Körper, in denen die Elektrolytschicht und die Lufterlektrodenschicht zusammengefügt worden sind, einer Wärmebehandlung unterworfen, damit die Elemente in die Phasengrenzfläche zwischen den beiden Schichten diffundieren. In der Phasengrenzfläche zwischen den beiden Schichten wird ein Gradientenbereich erzeugt in dem sich die Zusammensetzung jedes Elementes kontinuierlich ändert. Die Wärmebehandlung wird vorteilhafterweise im Anschluß an die Sinterung ausgeführt kann aber auch gesondert später ausgeführt werden.

Die vorliegende Erfindung ist nicht begrenzt auf besondere Wärmebehandlungsbedingungen, so lange die Diffusion der Elemente gewährleistet ist. Die Temperatur in der Wärmebehandlung kann niedriger oder höher oder gleich der Sinterungstemperatur sein. Wenn die Elektrolytschicht und die Lufterlektrodenschicht aus den bevorzugteren Materialien aufgebaut sind, ist eine bevorzugte Temperatur in der Wärmebehandlung im Bereich von 1100°C bis 1500°C. Die beanspruchte Zeit für die Wärmebehandlung, die in einem Bereich von 1 bis 100 Stunden liegen kann, gewährleistet, daß die Elemente bei dieser Temperatur diffundieren. Obwohl Luft zufriedenstellend als Atmosphäre für die Wärmebehandlung ist, kann auch eine Inertgasatmosphäre verwendet werden. Der Sinterungsprozeß und die Wärmebehandlung sind in ihren Bedingungen ähnlich, und die Unterscheidung ist nicht einfach. In der vorliegenden Erfindung wird das Wärmeverfahren zum Zusammenfügen der zwei Schichten als Sinterungsverfahren angesehen und das Wärmeverfahren für die Diffusion der Elemente in die Phasengrenzfläche als Wärmebehandlung verstanden.

Durch die Wärmebehandlung diffundieren die Elemente durch die Phasengrenzfläche zwischen den beiden Schichten. Insoweit die Elektrolytschicht und die Lufterlektrodenschicht eine identische Kristallstruktur, die sogenannte Perowskit-Typ Kristallstruktur aufweisen, entwickelt sich die Diffusion der Elemente gleichmäßig. Unter den oben disku-

tierten realistischer Wärmebehandlungsbedingungen diffundieren die Elemente in die Phasengrenzfläche zwischen Elektrolytschicht und der Lufterlektrodenschicht. Wie in der Fig. 3B und Fig. 4B gezeigt, hat ein (Gradienten-)Bereich eine erzeugte Gradientenzusammensetzung, in der die Zusammensetzung (der Konzentrationsgradient jedes Elementes) sich kontinuierlich in der Phasengrenzfläche zwischen der Elektrolytschicht und der Lufterlektrodenschicht ändert. Gradientenbereiche sind aus der ungeprüften Japanischen Patentanmeldung No. 2-278 663 und der ungeprüften Japanischen Patentanmeldung No. 9-266 000 angegeben worden. Die konventionellen Gradientenbereiche, wie sie in diesen Veröffentlichungen vorgeschlagen worden sind, werden durch die Bereitstellung von zwei Arten von Pulvern, eines für die Elektrolytschicht und das andere für die Lufterlektrodenschicht, hergestellt, die während der Schichtenbildung mittels Flammsspritzverfahren kontinuierlich das Verhältnis der beiden Arten ändert. Jedoch zeigt der Mischungsgradient der durch diese Technik gebildet wurde, eine bloße Mischung von zwei Arten von Partikeln, die unterschiedlich sind in der Zusammensetzung und in der Kristallstruktur bei mikroskopischer Betrachtung. Da sich jedoch nur das Mischungsverhältnis ändert ist die Bildung von Diskontinuitäten im Mikroskopischen unvermeidlich. Die offenbarte Technik kann eine Steigerung des Phasengrenzflächenwiderstandes nicht verhindern.

In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung wird der Gradientenbereich durch die Elementdiffusion in der Wärmebehandlung gebildet, so daß keine schrittweise Diskontinuität auch nicht im Mikroskopischen erzeugt wird. Dies wird erreicht, weil sowohl die Elektrolytschicht als auch die Lufterlektrodenschicht Oxide des Perowskit-Typ verwenden die eine identische Kristallstruktur haben. Infolgedessen ist die Schichtenherstellung nicht begrenzt, da der Gradientenbereich in der Wärmebehandlung gebildet wird. Die Diffusion der Elemente verbessert wesentlich die Adhäsion und die Bindungsstärke und verhindert effektiv die Rißbildung und Delaminierung zwischen den beiden Schichten.

Da sich die Elektrolytschicht und die Lufterlektrodenschicht mindestens zwei Metallelemente teilen, wird vorzugsweise drei Metallelemente, wird die Bildung einer Substanz die den Phasengrenzflächenwiderstand erhöht, zwischen den zwei Schichten zuverlässig verhindert. Neben der verbesserten Adhäsion wird der Phasengrenzflächenwiderstand wesentlich reduziert.

Wenn die Elektrolytschicht und die Lufterlektrodenschicht aus den Materialien mit den Zusammensetzungen, die durch die Formeln (1) bis (2) vorgegeben sind hergestellt werden, wird der Bereich der Zusammensetzung der durch die Formel (3) vorgegeben ist sich durch die Diffusion der Elemente der Materialien der zwei Schichten in der Wärmebehandlung gebildet. In diesem Fall weist der Bereich eine gemischten Elektronen- und Ionenleitung auf die vorteilhafterweise als Aggregate arbeiten.

Im besonderen findet in diesem Bereich die Ionisation von Sauerstoff an einer Zweiphasen Phasengrenzfläche statt (z. B. zweidimensionaler Bereich), anders als in der Dreiphasen Phasengrenzfläche (z. B. eindimensionale Linie) zwischen Elektrolyte, Luft-Elektrode und Luft. Der Bereich für die Ionisationsaktivität ist wesentlich gewachsen.

Wenn der Bereich der gemischten Elektronen- und Ionenleitung während der Diffusion gebildet wird, ist der Bereich auf einen dünnen Teil, der eine Dicke von 10 µm oder geringer hat, der Phasengrenzfläche zwischen der Elektrolytschicht und der Lufterlektrodenschicht begrenzt. Um das Areal dieses Bereichs zu vergrößern wird die Oberfläche der Elektrolytschicht grober gemacht (z. B. die Oberfläche kann durch das Flammsspritzverfahren hergestellt werden) oder



das Material der Elektrolytschicht wird mit der der Lufterlektrodenschicht gemischt.

Gemäß einem zweiten Verfahren der vorliegenden Erfindung wird die Dicke des Bereichs der gemischten Elektronen- und Ionenleiter, der für die Ionisation des Sauerstoffs verfügbar ist, flexibel vergrößert. In diesem Verfahren sind die Elektrolytschicht und die Lufterlektrodenschicht mit mindestens einer Zwischenschicht, die zwischen den beiden eingelagert ist, beschichtet, wobei das Schichtengefüge gesintert wird um alle Schichten zusammenzufügen, und die Elemente diffundieren in die Phasengrenzfläche zwischen den nebeneinander liegenden Schichten während der Wärmebehandlung. Alle Schichten, inklusive der Zwischenschicht haben eine Perowskit-Typ Kristallstruktur. Die Zwischenschicht ist vorzugsweise ausgewählt aus einer Zwischenzusammensetzung zwischen der Elektrolytschicht und der Lufterlektrodenschicht. Die Zwischenschicht enthält vorzugsweise einen gemischten Elektronen- und Ionenleiter. In diesem Fall ist die Oberfläche der Zwischenschicht für die Ionisation von Sauerstoff verfügbar.

Das Multi-Schicht-Verfahren und das Gefügeschicht-Verfahren bleiben unverändert verwendbar für diese wie sie im zwei Schichten Fall verwendet werden in dem die Zwischenschicht nicht gebraucht wird. Die gleichen Wärmebehandlungsbedingungen wie im zwei Schichten Fall werden auch hier verwendet. Wenn ein gemischter Elektronen- und Ionenleiter in diesem Fall verwendet wird für die Zwischenschicht, ist das Areal der Zweiphasen Phasengrenzfläche zwischen dem gemischten Elektronen- und Ionenleiter, der für die Ionisation des Sauerstoffs verfügbar ist gestiegen. Die Dicke der Zwischenschicht ist bevorzugt im Bereich von 10 µm bis 100 µm. Während der Wärmebehandlung findet die Elementdiffusion in der Phasengrenzfläche zwischen der Elektrolytschicht und der Zwischenschicht und in der Phasengrenzfläche zwischen der Phasengrenzflächenschicht und der Lufterlektrodenschicht statt und der Gradientenbereich mit seiner Zusammensetzung ändert sich kontinuierlich innerhalb jeder gebildeten Phasengrenzfläche (siehe Fig. 5b).

Wenn die Zwischenschicht eine Zwischenzusammensetzung zwischen der Zusammensetzung der Elektrolytschicht und Lufterlektrodenschicht hat, ist die Variation in der Zusammensetzung in der Phasengrenzfläche zwischen der Elektrolytschicht und der Zwischenschicht und der Variation in der Zusammensetzung der Phasengrenzfläche zwischen der Zwischenschicht und der Lufterlektrodenschicht kleiner als die Variation in einer Zusammensetzung zwischen der Elektrolytschicht und der Lufterlektrodenschicht die nach der Diffusion gemäß dem ersten Verfahren entstanden ist.

Eine kleinere resultierende Änderungsgeschwindigkeit in der Zusammensetzung des Gradientenbereichs macht den Multi-Schichten-Körper unempfindlicher gegen Risse, Deformationen, Wölbungen, Delamination wodurch eine verbesserte Adhäsion und Bindungsstärke resultiert. Die Zusammensetzung der Zwischenschicht wird zum Beispiel intermediär zwischen der Zusammensetzung der Elektrolytschicht und der Lufterlektrodenschicht, wenn die folgenden Bedingungen eingehalten werden: Die Elektrolytschicht hat eine Zusammensetzung, die vorgegeben ist durch die Formel (1), die Lufterlektrodenschicht hat eine Zusammensetzung die vorgegeben ist durch die Formel (2) und die Zwischenschicht hat die Zusammensetzung die vorgegeben ist durch die Formel (3), worin A ein identisches Element ist, welches unter anderen durch die Formeln (1), (2) und (3) geteilt wird, B ein Element, welches durch die Formeln (1) und (3) geteilt wird und  $a \leq c \leq d$  oder  $a \leq e$  und  $c \leq g$ .

Die Brennstoffelektrode in der Festoxidbrennstoffzelle

der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise Ni und Ceria Material (Ceroxid  $\text{CeO}_2$ ). Die Brennstoffelektrode wird hergestellt durch das Überziehen einer Ceraschicht mit Nickelpartikeln oder durch die Laminierung einer Nickelschicht auf eine Ceraschicht, als Aggregatmaterial.

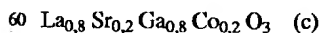
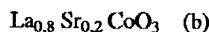
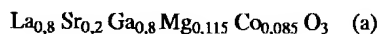
Obwohl Ceriamaterialien Oxidionenleiter sind, zeigen sie ein sehr hohes spezifisches Leitvermögen, daß über dem der YSZ liegt, zeigt sich eine Elektronenleitung in reduktiver Umgebung durch die Änderung von  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ , und macht das Ceriamaterial nicht verwendbar als Material für die Elektrolytschicht. Infolgedessen arbeiten die Ceriamaterialien als gemischte Elektronen- und Ionenleiter in reduktiver Umgebung, wegen der Elektronenleitung, die in der reduktiven Umgebung auftritt, weshalb die Ceriamaterialien geeignet sind als Aggregatmaterial in der Brennstoffelektrode verwendet zu werden. Ni-YSZ, ist das meist verwendete Brennstoffelektrodenmaterial, das keine Elektronen transferieren kann, weil YSZ ein Oxidionenleiter ist, sogar in der reduktiven Umgebung. Die Elektrodenreaktion in der Brennstoffelektrodenzelle (z. B. die Abgabe von Elektronen in der Reaktion der Oxidionen mit dem Brenngas) findet an der Dreiphasen Phasengrenzfläche (nämlich, auf einer eindimensionalen Linie) des YSZ-Elektrolyten, der Brennstoffelektrode Ni und dem Brenngas statt. YSZ vergrößert das Areal der Dreiphasen Phasengrenzfläche (z. B. die Länge auf der eindimensionalen Linie) in der Brennstoffelektrode kaum.

Zum Vergleich, falls YSZ ausgetauscht wird gegen ein Ceriamaterial zeigt sich eine gemischte Elektronen- und Ionenleitung in reduktiver Umgebung, wobei die Elektrodenreaktion an einer zweidimensionalen Zweiphasen Phasengrenzfläche des Ceras mit dem Brenngas vorkommen. In diesem Fall ist der Bereich der für die Elektrodenreaktion zur Verfügung steht wesentlich vergrößert auf der Brennstoffelektrodenzelle. Das Material der Brennstoffelektrode unterscheidet sich von dem Material für die Elektrolyte (z. B. ein Perowskit-Typ Oxid) in der Kristallstruktur und den Elementen. Wie bereits im Zusammenhang mit der Lufterlektrode beschrieben ist sie nicht geeignet eine Wärmebehandlung auszuführen um eine sich kontinuierlich ändernde Zusammensetzung (z. B. ein Gradientenbereich) in der Zwischenschicht zwischen Brennstoffelektrode und Elektrolyt zu bilden. Wie bereits in der herkömmlichen Technik offenbart wird eine Zwischenschicht aus einer Mischung aus einem Elektrolytmaterial und dem Brennstoffelektrodenmaterial gebildet.

#### Beispiel 1

Pulvermaterialien ausgewählt aus  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{CoO}$  wurden gut vermengt um ein Mischungsverhältnis die vorgegebenen Zusammensetzungen gemäß der Formeln (a), (b) und (c) zu erhalten.

Drei Arten von Pulvermischungen wurden erstellt:



Die drei Arten von Mischungsmaterialien hatten die vorgegebene Zusammensetzung gemäß der Formeln (a), (b) und (c) und wurden bei einer Temperatur unterhalb der eigentlichen Sinterungstemperatur vorgesintert daran anschließend gesiebt bis Pulvermaterialien mit einer Teilchengröße von 2 µm erhalten wurden. Aus diesen Pulvern wurden Aufschlämmungen hergestellt. Eine frische Schicht mit

einer Dicke von 100 µm wurde aus einer Aufschlämmung mit einer vorgegebenen Zusammensetzung der Formel (a) unter Verwendung des Abstreifverfahrens gebildet und dann an der Luft bei 1500°C getrocknet und anschließend für 6 Stunden gesintert. Nach dem Sintern wurde eine frische Schicht der Aufschlämmung mit der vorgegebene Zusammensetzung der Formel (c) mit einer Dicke von 50 µm unter Verwendung des Aufschlämmungs-Überzugsverfahrens angewandt und für 3 Stunden bei 1200°C gesintert. Des weiteren wurde eine Aufschlämmung mit der vorgegebenen Zusammensetzung der Formel (b) mit einer Dicke von 120 µm unter Verwendung des Aufschlämmungs-Überzugsverfahrens angewandt und für 3 Stunden bei 1200°C gesintert. Das entstandene Schichtengefüge hatte in umgekehrter Folge die vorgegebenen Zusammensetzungen der Formeln (a), (b) und (c) und wurde einer Wärmebehandlung bei 1150°C für ungefähr 100 Stunden unterworfen. In diesem Fall entsteht eine drei Schichten Struktur, die von unten beginnend einen Oxidionenleiter (z. B. eine Elektrolytschicht), einen gemischten Elektronen und Oxidionenleiter (z. B. eine Zwischenschicht, ein Lufterlektroden Aggregatmaterial und einen Elektronenleiter (z. B. Lufterlektroden-schicht) enthält.

Fig. 6A und 6B zeigen die Analyseergebnisse der Änderung in der Verteilung jedes Elementes (z. B. ein Atomverhältnis) im Querschnitt von der drei Schichtstruktur vor und nach der Wärmebehandlung, die unter Verwendung einer Elektronenstrahl-Mikroanalyse ermittelt wurden. Aus den Fig. 6A und 6B war erkennbar, daß sich die Konzentration eines jeden Elementes kontinuierlich in der Phasengrenzfläche zwischen der Elektrolytschicht und der Zwischenschicht und der Phasengrenzfläche zwischen der Zwischenschicht und der Lufterlektroden-schicht änderte und keine schrittweisen Diskontinuitäten in der Verteilung eines jeden Elementes beobachtet wurden. Es konnte festgehalten werden, daß die 1 Wärmebehandlung die Diffusion eines jeden Elementes in der Phasengrenzfläche zwischen den angrenzenden Schichten fördert, wodurch im wesentlichen die Adhäsion in der Phasengrenzfläche verbessert wurde. Insofern es keine schrittweise Änderung in der Verteilung jedes Elementes gab ist der Phasengrenzflächenwiderstand im wesentlichen vermindert. Unter thermischer Beanspruchung ist die Zelle weniger empfindlich gegenüber Verformungen, Rissen und Abspaltungen

#### Beispiel 2

Das Verfahren wurde gemäß Beispiel 1 wiederholt, aber ohne den ungesinterten Flächen mit der vorgegebenen Zusammensetzung der Formel (c), die als Zwischenschicht diente. Im besonderen werden die frische Schicht des Materials mit der vorgegebenen Zusammensetzung der Formel (a) und die frische Schicht des Materials mit der vorgegebenen Zusammensetzung der Formel (b) laminiert, gesintert und einer Wärmebehandlung unterworfen. Die Fig. 4A und 4B zeigen die Verteilung jedes Elementes in der zwei Schichtstruktur im Querschnitt vor und nach der Wärmebehandlung. Es konnte festgehalten werden, daß die Konzentration von jedem Element sich kontinuierlich ändert und, daß die Diffusion eines jeden Elementes während der Wärmebehandlung statt gefunden hatte. Obwohl die Dicke sehr dünn war, wurde ein Bereich mit einer Zusammensetzung der einer Zwischenschicht wie in Beispiel 1 entsprach hergestellt.

In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung haben die Materialien, die für den Elektrolyten und die Lufterlektroden-schicht in der Festoxidbrennstoffzelle verwendet wurden eine identische Perowskit-Typ Kristallstruktur und der Gradientenbereich in dem die Konzentration eines jeden

Elementes sich kontinuierlich ändert wurde unter Ausnutzung der Diffusion der Elemente in der Phasengrenzfläche zwischen dem Elektrolyten und der Lufterlektroden-schicht während der Wärmebehandlung verursacht. Als Ergebnis wurden herkömmliche Probleme, wie zum Beispiel Verformung oder Risse im wesentlichen abgemildert, angepaßt durch den Unterschied des thermischen Expansionskoeffizienten in der Phasengrenzfläche zwischen Lufterlektroden-schicht und dem Elektrolyt. Die Adhäsion zwischen den Schichten ist verbessert die Bindungsstärke ist gewachsen, die Schichtenspaltung wurde vermindert und der Phasengrenzflächenwiderstand wird vermindert.

In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung wurden die Elektrolytschicht und die Lufterlektroden-schicht, der Elektrolyt, das Lufterlektroden Aggregatmaterial und die Lufterlektroden-schicht aus Materialien gebildet die ein identisches Perowskit-Typ Oxid haben und identische Metallelemente enthalten. Es wurde verhindert, daß Substanzen die den Phasengrenzflächenwiderstand erhöhen in den Gradientenbereich während der Wärmebehandlung vordringen können.

Insofern für den herkömmlichen Gradientenbereich eine Mischung von einem Elektrolytmaterial und einem Lufterlektrodenmaterial verwendet wird ändert sich das Mischungsverhältnis auch kontinuierlich. Obwohl die Zusammensetzung mikroskopisch kontinuierlich aussieht, wird falls der Gradientenbereich mikroskopisch betrachtet wird nur eine Mischung von zwei Teilchen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Kristallstruktur beobachtet und das Problem der Diskontinuität bleibt ungelöst. Die Herstellungsschritte des konventionellen Gradientenbereichs sind komplex, aber die vorliegende Erfindung ist frei von solch einem Problem.

Wird die Zwischenschicht der gemischten Elektronen und Oxidionenleiter eingelagert zwischen der Elektrolytschicht aus dem Oxidionenleiter und der Lufterlektroden-schicht aus dem Elektronenleiter ist die ganze Zweiphasen Phasengrenzfläche zwischen der Zwischenschicht und der Luft verwendbar um Sauerstoff zu ionisieren. Verglichen nur mit der Dreiphasen Phasengrenzfläche ist das Reaktionsareal in der Zelle wesentlich größer und die Bildung der Polarisation ist reduziert. Hieraus resultiert eine im wesentliche verbesserte Zelleffektivität. Sogar, wenn man die Zwischenschicht wegläßt werden die oben genannten Vorteile in einigen Graden erzielt, wenn eine Substanz die Zusammensetzung der korrespondierenden Zwischenschicht hat die in der Phasengrenzfläche während der Wärmebehandlung durch die Auswahl der richtigen Materialien für den Elektrolyten und die Lufterlektrode hergestellt wird.

#### Patentansprüche

1. Festoxidbrennstoffzelle mit einer Schichtenstruktur bestehend aus einer Lufterlektroden-schicht, einer Brennstoffelektroden-schicht und einer Festelektrolytschicht, die eingelagert ist zwischen der Lufterlektroden-schicht und der Brennstoffelektroden-schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Elektrolytschicht und die Lufterlektroden-schicht ein Perowskit-Typ-Material enthält und eine Zusammensetzung hat die sich zwischen der Elektrolytschicht und der Lufterlektroden-schicht kontinuierlich ändert.
2. Festoxidbrennstoffzelle mit einer Schichtenstruktur bestehend aus einer Lufterlektroden-schicht, einer Brennstoffelektroden-schicht und einer Festelektrolytschicht, die eingelagert ist zwischen der Lufterlektroden-schicht und der Brennstoffelektroden-schicht, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zwischenschicht ein-

gelagert ist zwischen der Elektrolytschicht und der Lufterlektrodenschicht, worin die Elektrolytschicht einen Oxidionenleiter aus einem Perowskit-Typ Material enthält, die Lufterlektrodenschicht einen Elektronenleiter aus einem Perowskit-Typ Material enthält und die Zwischenschicht einen gemischten Elektronen- und Ionenleiter aus einem Perowskit-Typ Material enthält und sich eine Zusammensetzung in jeder der Phasengrenzflächen zwischen der Zwischenschicht und der Elektrolytschicht und der Phasengrenzfläche zwischen der Zwischenschicht und der Lufterlektrodenschicht kontinuierlich ändert.

3. Festoxidbrennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien zum Aufbau der Elektrolytschicht und der Lufterlektrodenschicht oder Materialien zum Aufbau der Elektrolytschicht, der Lufterlektrodenschicht und der Zwischenschicht mindestens ein identisches Metallelement enthalten.

4. Festoxidbrennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytschicht ein Material vorgegeben durch  $\text{La}_{1-a}\text{A}_a\text{Ga}_{1-(b+c)}\text{B}_b\text{Co}_c\text{O}_3$  enthält, die Lufterlektrodenschicht ein Material vorgegeben durch  $\text{La}_{1-d}\text{A}_d\text{CoO}_3$  enthält, worin A mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sr und Ca; B ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mg, Al und In, und  $0,05 \leq a \leq 0,3$ ;  $0 \leq b \leq 0,3$ ;  $0 \leq c \leq 0,15$ ;  $b+c \leq 0,3$ ; und  $0 \leq d \leq 0,5$  beträgt.

5. Festoxidbrennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytschicht ein Material vorgegeben durch  $\text{La}_{1-a}\text{A}_a\text{Ga}_{1-(b+c)}\text{B}_b\text{Co}_c\text{O}_3$  enthält, die Lufterlektrodenschicht ein Material vorgegeben durch  $\text{La}_{1-d}\text{A}_d\text{CoO}_3$  enthält, und die Zwischenschicht ein Material vorgegeben durch  $\text{La}_{1-e}\text{A}_e\text{Ga}_{1-(f+g)}\text{B}_f\text{Co}_g\text{O}_3$  enthält, worin A mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sr und Ca; B ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mg, Al und In, und  $0,05 \leq a \leq 0,3$ ;  $0 \leq b$ ;  $0 \leq c \leq 0,15$ ;  $b+c \leq 0,3$ ;  $0 \leq d \leq 0,5$ ;  $0 \leq f \leq 0,15$ ;  $0,15 \leq g \leq 0,3$  und  $f+g \leq 0,3$  ist.

6. Verfahren zur Herstellung einer Festoxidbrennstoffzelle dadurch gekennzeichnet, daß sie Schritte des Beschichtens einer Lufterlektrodenschicht aus einem Perowskit-Typ Elektronenleitermaterials, und einer Elektrolytschicht aus einem Perowskit-Typ Oxidionenleitermaterial enthalten, in ein Gefügeschicht, das Sintern der Gefügeschicht um die Lufterlektrodenschicht und die Elektrolytschicht zusammenzufügen, und einer Wärmebehandlung der Gefügeschicht zum Diffundieren eines Elements der Lufterlektrodenschicht in die Elektrolytschicht zum Aufbau der Phasengrenzfläche zwischen der Lufterlektrodenschicht und der Elektrolytschicht oder für das Diffundieren eines Elements der Elektrolytschicht in die Lufterlektrodenschicht zum Aufbau in der Phasengrenzfläche zwischen beiden, oder für das Diffundieren des Elements von der Lufterlektrodenschicht in die Elektrolytschicht und Diffundieren des Elements von der Elektrolytschicht in die Lufterlektrodenschicht an die Phasengrenzfläche zwischen beiden.

7. Verfahren zur Herstellung einer Festoxidbrennstoffzelle dadurch gekennzeichnet, daß sie Schritte des Beschichtens einer Lufterlektrodenschicht aus einem Perowskit-Typ Elektronenleitermaterials, mindestens einer Zwischenschicht aus einem Perowskit-Typ eines gemischten Elektronen- und Ionenleiters und einer Elektrolytschicht aus einem Perowskit-Typ Oxidionen-

leitersmaterial enthalten, daß die Zwischenschicht eingelagert ist zwischen der Lufterlektrodenschicht und der Elektrolytschicht in eine Gefügeschicht, das Sintern der Gefügeschicht um die Lufterlektrodenschicht die Zwischenschicht und die Elektrolytschicht zusammenzufügen, und einer Wärmebehandlung der Gefügeschicht zur Diffusion eines Elementes der Lufterlektrodenschicht in die Zwischenschicht zum Aufbau der Phasengrenzfläche zwischen der Lufterlektrodenschicht und der Zwischenschicht, oder für die Diffusion eines Elementes der Zwischenschicht in die Lufterlektrodenschicht zum Aufbau der Phasengrenzfläche zwischen beiden oder für die Diffusion des Elementes von der Lufterlektrodenschicht in die Zwischenschicht und die Diffusion des Elementes von der Zwischenschicht in die Lufterlektrodenschicht der Phasengrenzfläche dazwischen, und für die Diffusion eines Elementes von der Zwischenschicht in die Elektrolytschicht zum Aufbau der Phasengrenzfläche zwischen der Zwischenschicht und der Elektrolytschicht oder für die Diffusion eines Elementes der Elektrolytschicht in die Zwischenschicht zum Aufbau der Phasengrenzfläche, oder für die Diffusion des Elementes von der Zwischenschicht in die Elektrolytschicht und des Elementes von der Elektrolytschicht in die Zwischenschicht in die Phasengrenzfläche.

8. Verfahren zur Herstellung einer Festoxidbrennstoffzelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der erwähnten Zwischenschicht zwischen der Zusammensetzung der oben erwähnten Elektrolytschicht und der Zusammensetzung der Lufterlektrodenschicht liegt.

9. Verfahren zur Herstellung einer Festoxidbrennstoffzelle nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien zum Aufbau der Elektrolytschicht und der Lufterlektrodenschicht und die Materialien zum Aufbau der Elektrolytschicht, der Lufterlektrodenschicht und der Zwischenschicht mindestens ein identisches Metallelement enthalten.

10. Verfahren zur Herstellung einer Festoxidbrennstoffzelle nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytschicht ein Material vorgegeben durch  $\text{La}_{1-a}\text{A}_a\text{Ga}_{1-(b+c)}\text{B}_b\text{Co}_c\text{O}_3$  enthält, die Lufterlektrodenschicht ein Material vorgegeben durch  $\text{La}_{1-d}\text{A}_d\text{CoO}_3$  enthält, worin A mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Strontium und Calcium; B mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesium, Aluminium und Indium und  $0,05 \leq a \leq 0,3$ ;  $0 \leq b \leq 0,3$ ;  $0 \leq c \leq 0,15$ ;  $b+c \leq 0,3$ ; und  $0 \leq d \leq 0,5$  beträgt.

11. Verfahren zur Herstellung einer Festoxidbrennstoffzelle nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytschicht ein Material vorgegeben durch  $\text{La}_{1-a}\text{A}_a\text{Ga}_{1-(b+c)}\text{B}_b\text{Co}_c\text{O}_3$  enthält, die Lufterlektrodenschicht ein Material vorgegeben durch  $\text{La}_{1-d}\text{A}_d\text{CoO}_3$  enthält, und die Zwischenschicht ein Material vorgegeben durch  $\text{La}_{1-e}\text{A}_e\text{Ga}_{1-(f+g)}\text{B}_f\text{Co}_g\text{O}_3$  enthält, worin A mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sr und Ca; B ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mg, Al und In, und  $0,05 \leq a \leq 0,3$ ;  $0 \leq b$ ;  $0 \leq c \leq 0,15$ ;  $b+c \leq 0,3$ ;  $0 \leq d \leq 0,5$ ;  $0 \leq f \leq 0,15$ ;  $0,15 \leq g \leq 0,3$  und  $f+g \leq 0,3$  ist.

FIG. 1B(1)



FIG. 1B(2)



FIG. 1B(3)

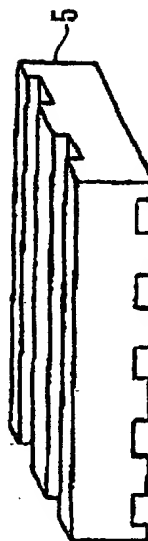


FIG. 1A

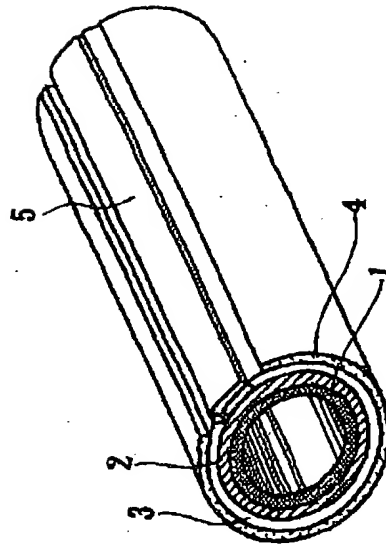


FIG. 2A

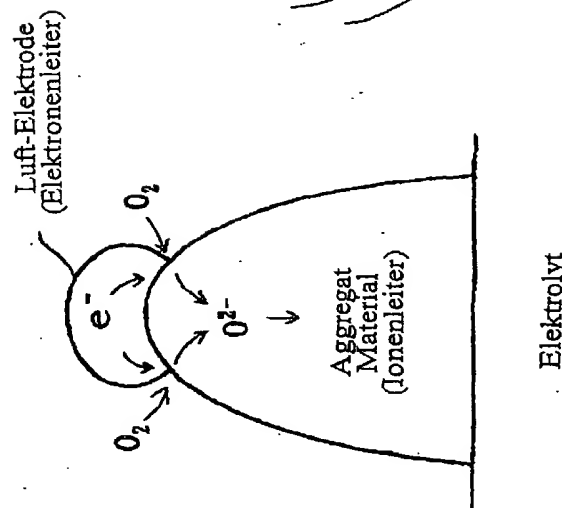
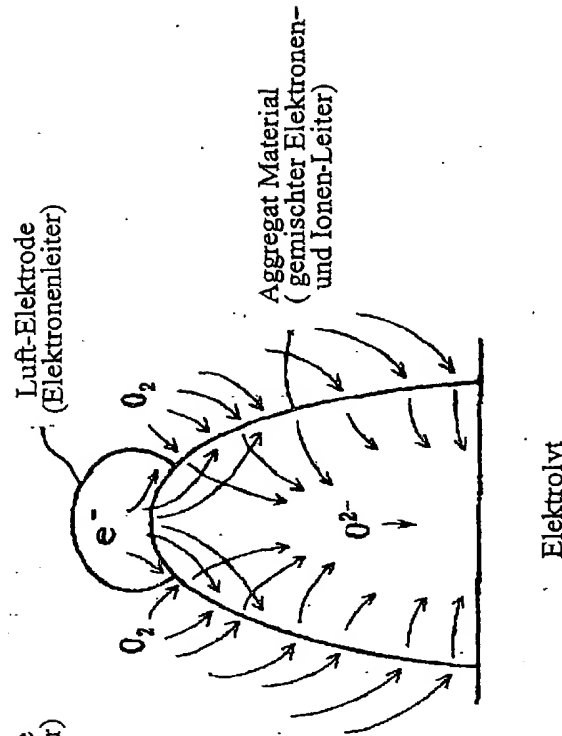
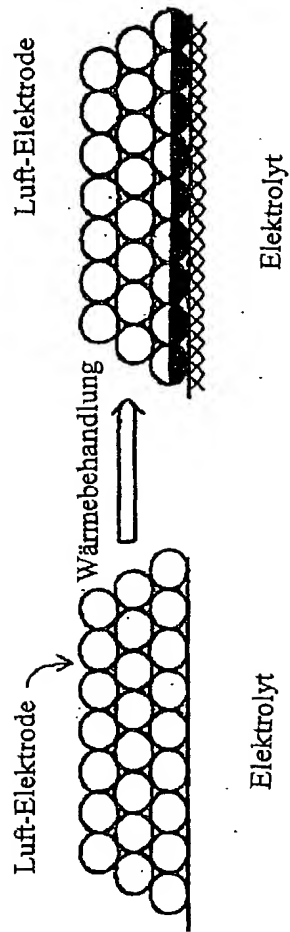


FIG. 2B



**FIG. 3A**  
(Vor der Diffusion)

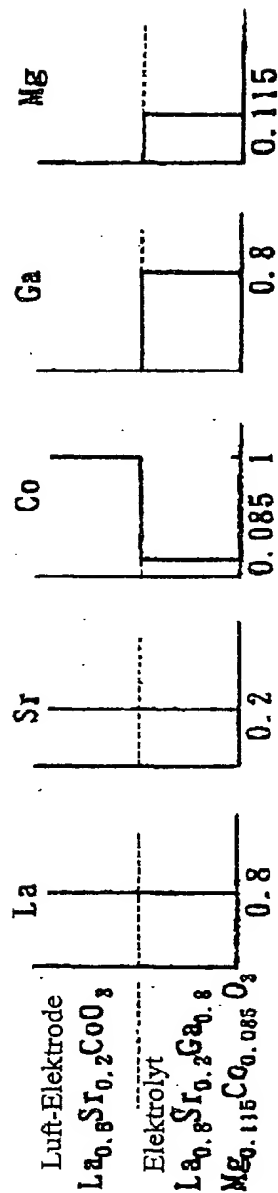
**FIG. 3B**  
(Nach der Diffusion)





**FIG. 4A**

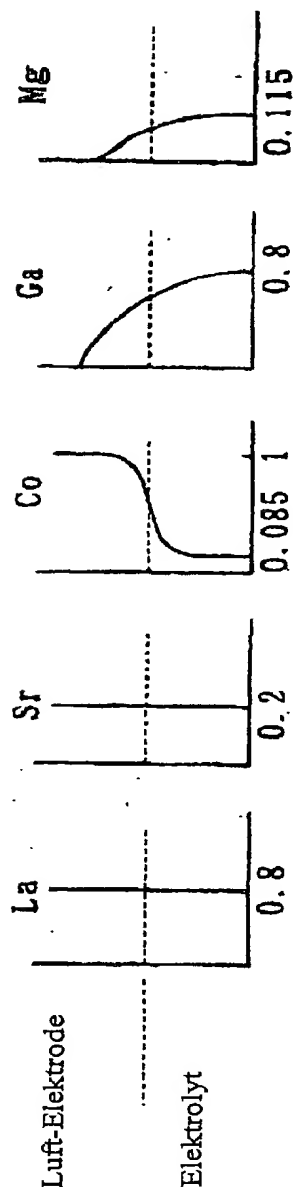
(Vor der Diffusion)



**FIG. 4B**

(Nach der Diffusion)

Wärmebehandlung



**FIG. 5A**

(Vor der Diffusion)

**FIG. 5B**

(Nach der Diffusion)

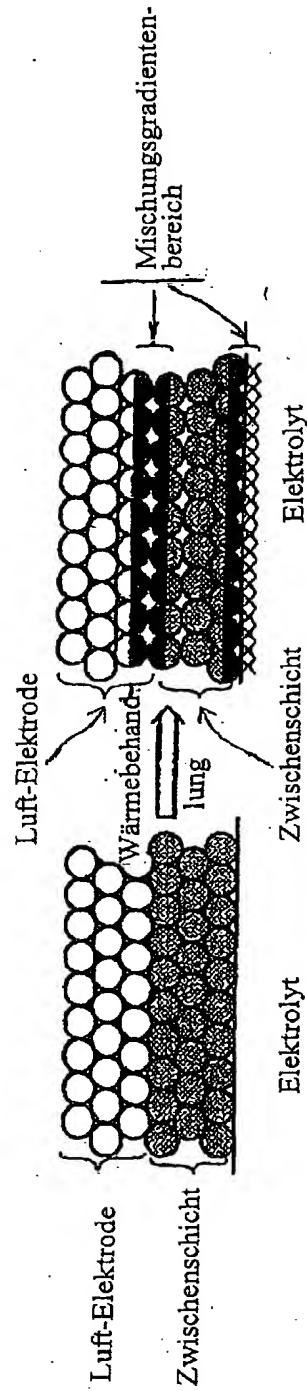
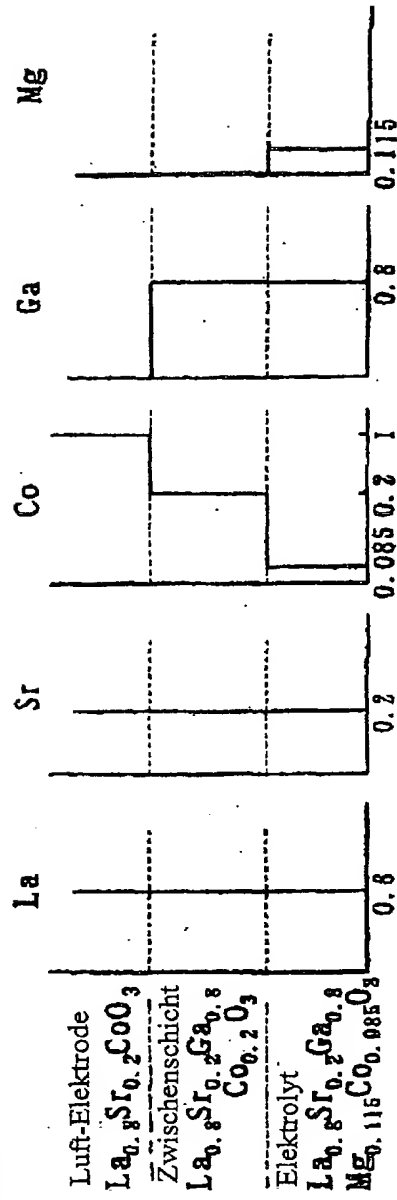


FIG. 6A

(Vor der Diffusion)



Wärmebehandlung

FIG. 6B

(Nach der Diffusion)

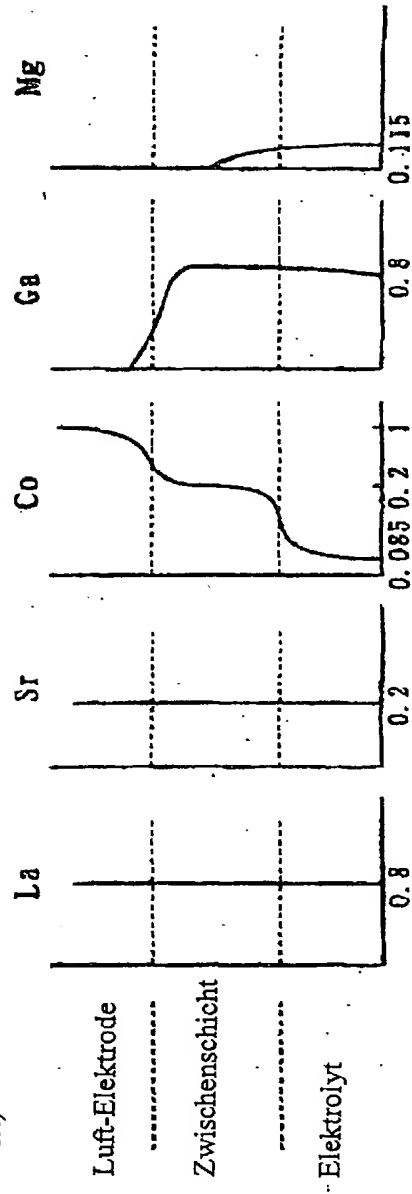


FIG. 7

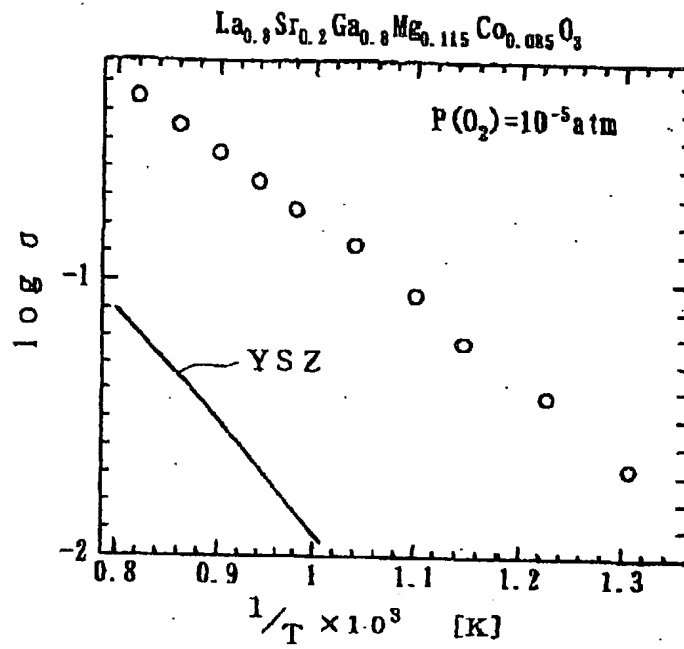


FIG. 8

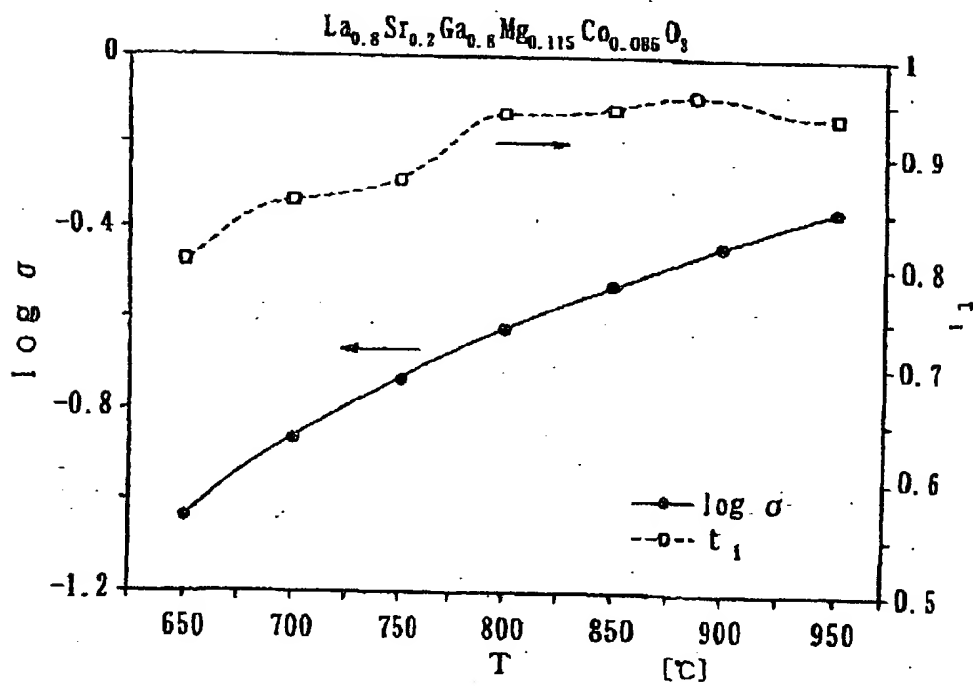


FIG. 9

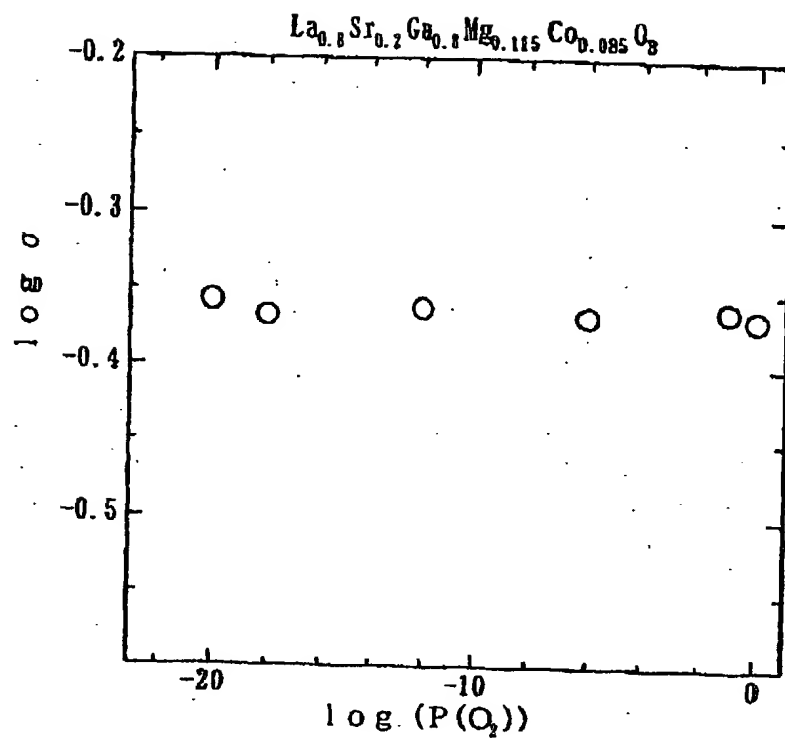


FIG. 10

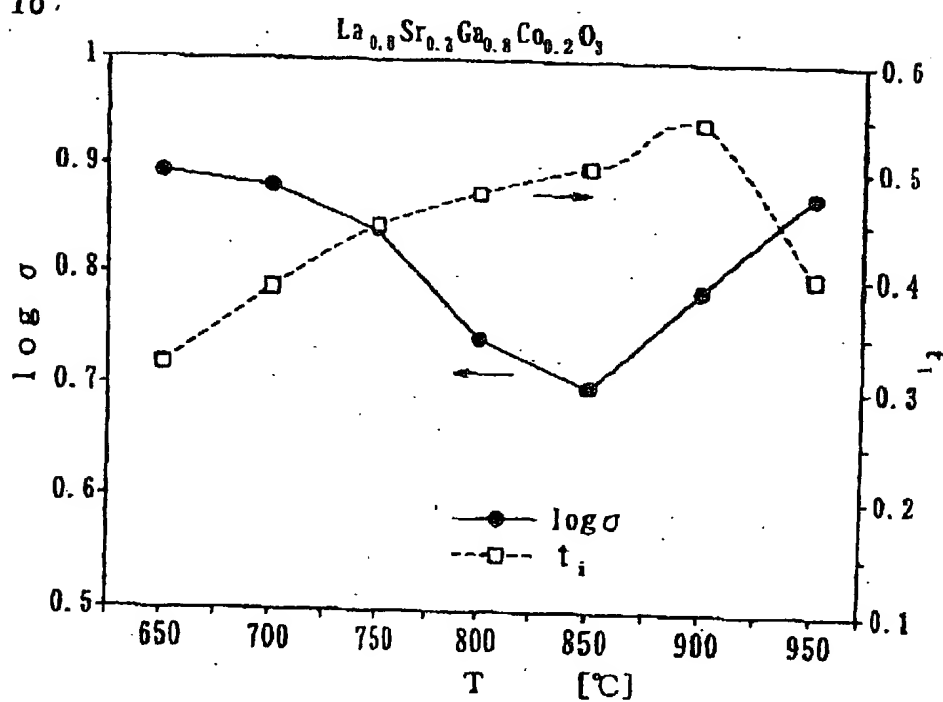


FIG. 11

